



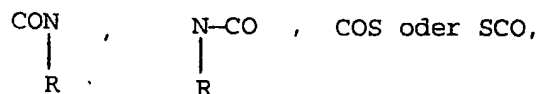
PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 69/74, C09K 19/36, 19/20, 19/38, 19/30, C07C 69/76, C07J 9/00, C07C 321/30, 317/14, C08F 220/06		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/23580 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. Juni 1998 (04.06.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/06289 (22) Internationales Anmeldedatum: 11. November 1997 (11.11.97) (30) Prioritätsdaten: 196 49 056.1 27. November 1996 (27.11.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ETZBACH, Karl-Heinz [DE/DE]; Jean-Ganss-Strasse 46, D-67227 Frankenthal (DE). SIEMENSMEYER, Karl [DE/DE]; Erich-Heckel-Strasse 1, D-67227 Frankenthal (DE). SCHUHMACHER, Peter [DE/DE]; Waldparkdamm 6, D-68163 Mannheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AU, AZ, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KG, KR, KZ, LT, LV, MD, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: POLYMERIZABLE OLIGOMESOGENES (54) Bezeichnung: POLYMERISIERBARE OLIGOMESOGENE (57) Abstract <p>The invention relates to compounds of the general formula (I) $X[-Y_1-A_1-Y_2-M-Y_3-A_2-Z]_n$ in which X is a silicon free, n-bond central unit; the radicals A₁ and A₂ are, independently of one another, a direct bond or a spacer; the radicals Y₁, Y₂ and Y₃ are, independently of one another, a direct bond, O, S, CO, OCO, COO, OCOO, (a), (b), COS or SCO; M is a mesogene group; Z is a polymerizable group; n is a number between 2 and 6 inclusive; R is hydrogen or C₁-C₄-alkyl; and the combination of M-Y₃-A₂-Z can represent a cholesterol radical. These compounds are suitable as orientation layers for liquid crystal materials, as photolinkable adhesives, as monomers for the production of chirally dopable polymerizable liquid crystal systems, as matrix monomers for polymer-dispersed displays, or as a basic material for polymerizable liquid crystal materials for optical elements, like polarizers, retardation plates or lenses.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"><div style="text-align: center;">$\begin{array}{c} \text{CON} \\ \\ \text{R} \end{array}$</div><div style="text-align: center;">(a)</div><div style="text-align: center;">$\begin{array}{c} \text{N-CO} \\ \\ \text{R} \end{array}$</div><div style="text-align: center;">(b)</div></div> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft Verbindungen der allgemeinen Formel I: $X[-Y_1-A_1-Y_2-M-Y_3-A_2-Z]_n$, in der X eine siliziumfreie, n-bindige Zentraleinheit, die Reste A₁ und A₂ unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder einen Spacer, die Reste Y₁, Y₂ und Y₃ unabhängig voneinander eine direkte Bindung, O, S, CO, OCO, COO, OCOO, (a), (b), COS oder SCO, M eine mesogene Gruppe, Z eine polymerisierbare Gruppe und n eine Zahl von 2 bis 6 bedeuten, wobei R Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl ist und die Kombination von M-Y₃-A₂-Z einen Cholesterol-Rest darstellen kann. Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich als Orientierungsschichten für flüssigkristalliner Materialien, als Photovernetzbare Kleber, als Monomere zur Herstellung flüssigkristalliner Netzwerke, als Basismaterial zur Herstellung von chiral dotierbaren polymerisierbaren Flüssigkristallsystemen, als polymerisierbare Matrixmonomere für polymer dispergierte Displays oder als Basismaterial für polymerisierbare, flüssigkristalline Materialien für optische Bauelemente, wie Polarisatoren, Verzögerungsplatten oder Linsen.</p>			

3

A₁ und A₂ unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder einen Spacer, die Reste

Y₁, Y₂ und Y₃ unabhängig voneinander eine direkte Bindung, O, S,
5 CO, OCO, COO, OCOO,



10

M eine mesogene Gruppe,

Z eine polymerisierbare Gruppe und

15 n eine Zahl von 2 bis 6 bedeuten, wobei

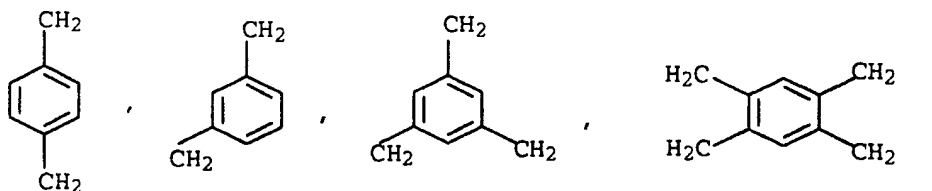
R Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl ist und die Kombination von M-Y₃-A₂-Z einen Cholesterol-Rest darstellen kann.

20

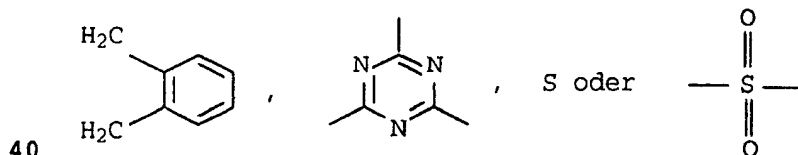
Reste X können aliphatisch, aromatisch oder cycloaliphatisch sein und zudem Heteroatome enthalten. Außerdem kommen zweibindige Elemente und Gruppen wie O, S, SO₂ oder CO in Betracht.

25 Für X sind insbesondere C₂- bis C₁₂-Alkylen-, -Alkenylen- oder -Alkinylenreste, die noch durch O, S oder NR ein- oder mehrfach unterbrochen sein können, Phenylen, Benzylen oder Cyclohexylen sowie Reste der Formeln

30



35



40

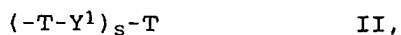
zu nennen.

Einzelne Alkylen-, Alkenylen- oder Alkinylenreste sind z.B.

45

Als Reste M können wiederum die bekannten mesogenen Gruppen verwendet werden. Insbesondere kommen aromatische oder heteroaromatische Gruppen enthaltende Reste in Betracht. Die mesogenen Reste entsprechen insbesondere der Formel II

5



in der die Reste

10 T unabhängig voneinander Cycloalkylen- oder Heterocycloalkylen-
rest, ein Aromat oder Heteroaromat,

y¹ unabhängig voneinander O, COO, OCO, CH₂O, OCH₂, CH=N oder N=CH
oder eine direkte Bindung und

15

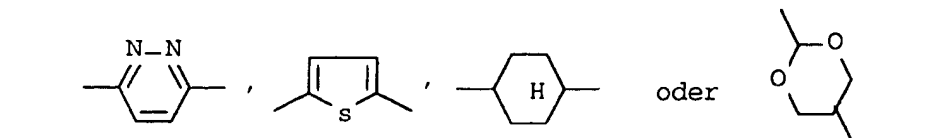
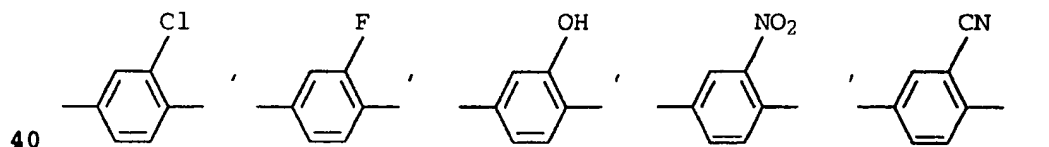
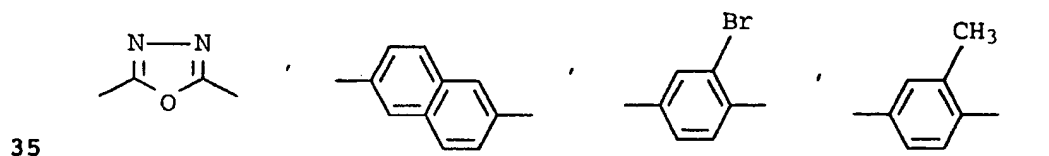
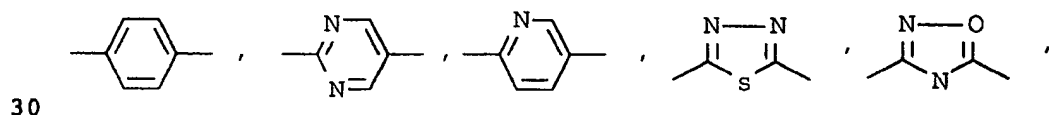
s 1 bis 3 sind.

Vorzugsweise ist s 1 oder 2.

20 Y¹ ist vorzugsweise -COO-, -OCO- oder eine direkte Bindung.

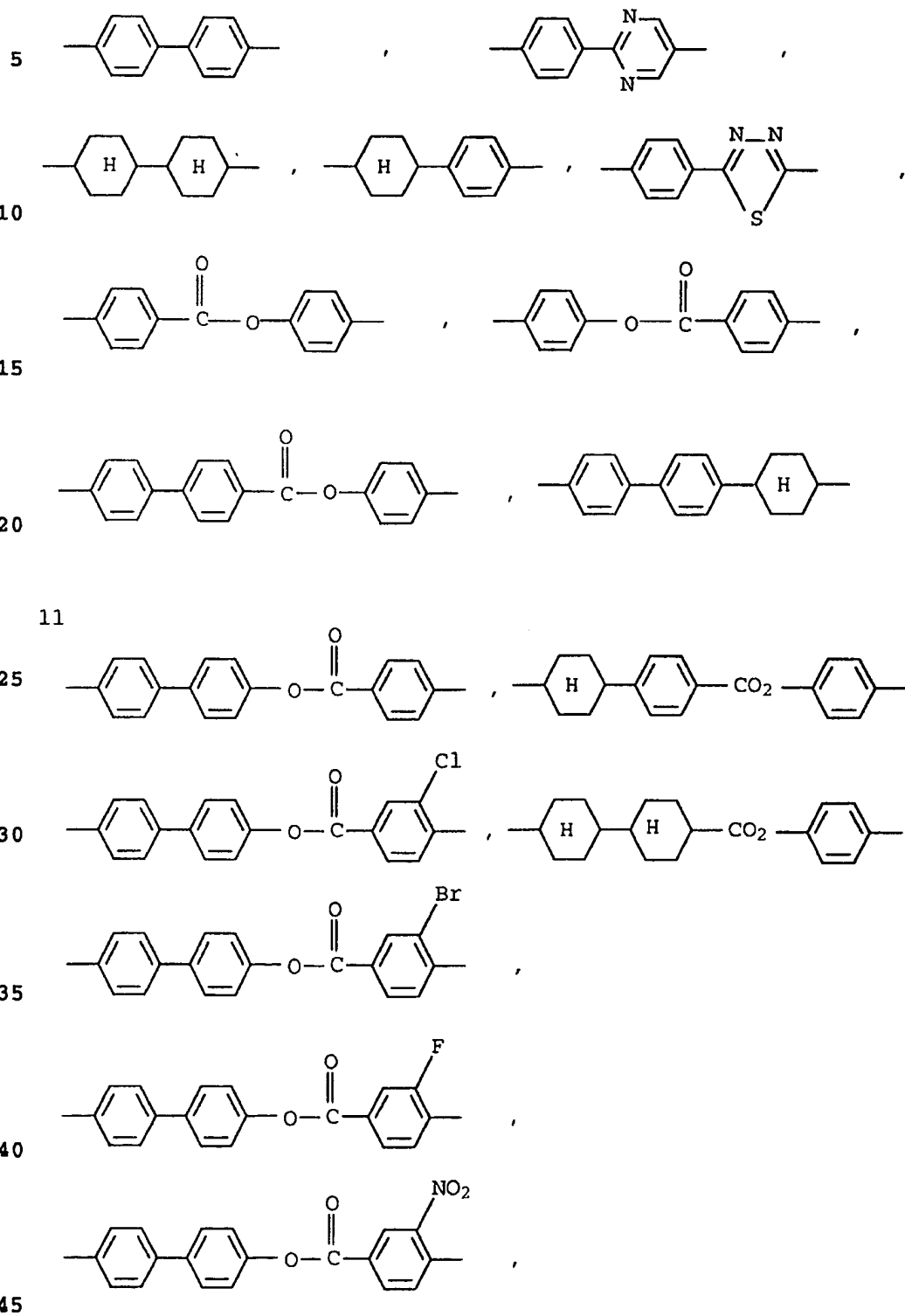
Die Reste T sind in der Regel aromatisch carbocyclische oder heterocyclische, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy oder Nitro substituierte Ringsysteme, die z.B. folgenden

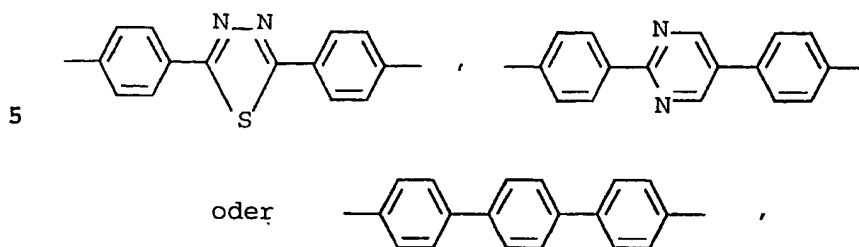
25 Grundstrukturen entsprechen:



45

Besonders bevorzugt sind als mesogene Gruppen M z.B.:





Bevorzugte Gruppen Z sind solche, die durch einen photochemischen Initiierungsschritt polymerisiert werden können, also insbesondere Gruppen der Struktur: $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $\text{CH}_2=\text{CCl}$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ oder 4-Vinylphenyl. Bevorzugt sind $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $\text{CH}_2=\text{CCl}-$ und $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$, wobei $\text{CH}_2=\text{CH}-$ und $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ besonders bevorzugt sind.

Prinzipielle Herstellungsmethoden für die Verbindungen der Formel I sind aus der Literatur bekannt, beispielsweise sei die Umsetzung mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) zur Herstellung von Estern genannt. Einzelheiten der Umsetzungen können den Beispielen entnommen werden, in denen sich Angaben über Teile und Prozente, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht beziehen.

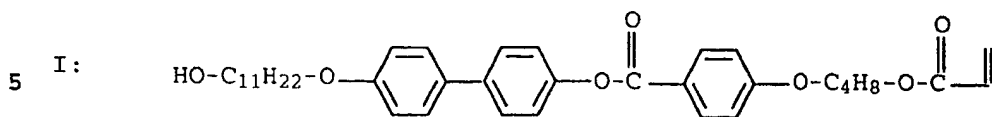
Die Verbindungen der Formel I sind flüssigkristallin und können in Abhängigkeit von der Struktur smektische, nematische oder cholesterische Phasen ausbilden. Sie sind für alle Zwecke geeignet, bei denen man üblicherweise flüssigkristalline Verbindungen verwendet.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen nehmen eine Zwischenstellung zwischen niedermolekularen und polymeren flüssigkristallinen Verbindungen ein. Sie sind im Gegensatz zu den Polymeren reproduzierbar herzustellen, weisen weitgehend einheitliche Strukturen auf und haben trotzdem Viskositäten wie die Polymeren.

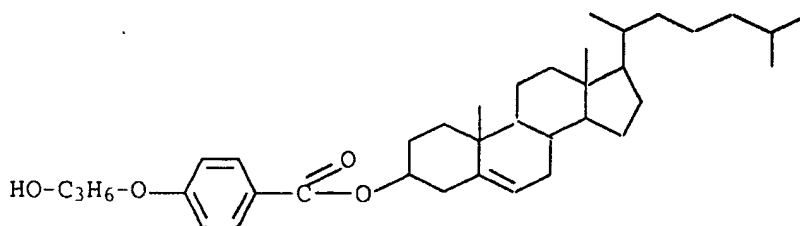
Zur Einstellung gewünschter Eigenschaften kann es zweckmäßig sein, Mischungen von Verbindungen der Formel I oder Mischungen mit anderen Flüssigkeiten zu verwenden, wobei diese Mischungen in situ oder durch mechanisches Mischen hergestellt werden können.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich insbesondere als Orientierungsschichten für flüssigkristalline Materialien, als photovernetzbare Kleber, als Monomere zur Herstellung flüssigkristalliner Netzwerke, als Basismaterial zur Herstellung von chiral dotierbaren polymerisierbaren Flüssigkristallsystemen, als

Beispiele



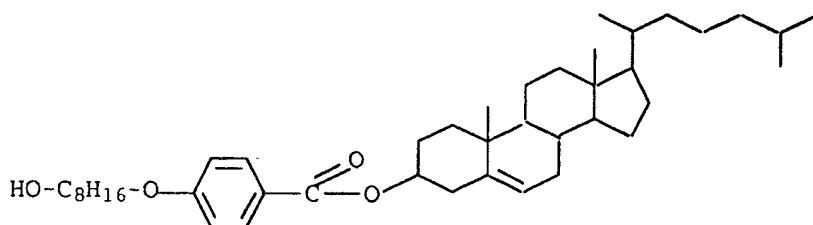
10 II:



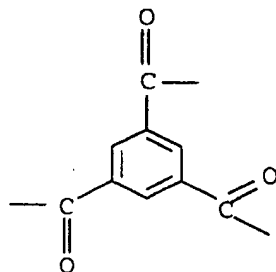
15

III:

20

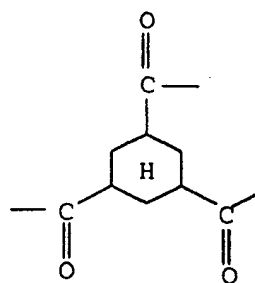


25 IV:



30

35 V:



40

I, II und III sind Mesogene, IV und V Zentraleinheiten.

45

12

Ausbeute: 25,1 g (= 88,7 % d. Theorie)

Schmelzpunkt: 90-91°C

24,9 g (0,044 mol) des Reaktionsproduktes werden in einem Gemisch aus 150 ml Toluol und 100 ml Ethanol gelöst und mit 5,1 g Raney Nickel versetzt. Unter starkem Rühren wird dann 1,5 h bei 45 bis 50°C hydriert. Die H₂ Aufnahme betrug 2,1 l unter Normaldruck. Das Reaktionsprodukt wird vom Kontakt getrennt und abfiltriert. Eine weitere Reinigung war nicht notwendig.

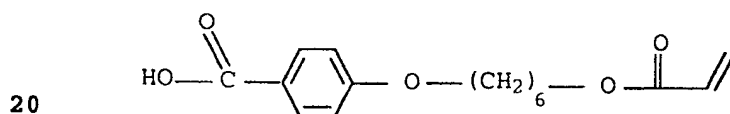
10

Ausbeute: 16,8 g (= 98,9 % d. Theorie)

Schmelzpunkt: 182-183°C

0,97 g (0,0025 mol) der so erhaltenen Verbindung, 0,1 g

15 Pyrrolidinopyridin sowie 1,53 g der Verbindung der Formel



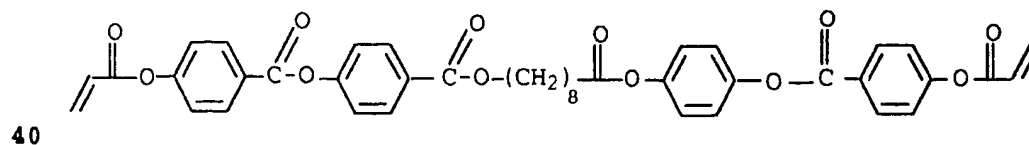
werden in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend wird bei 5 bis 10°C eine Lösung von 1,5 g Dicyclohexylcarbodiimid in 5 ml Tetrahydrofuran zugegeben und es wird 4 h bei 50°C und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Ausgefallener Feststoff wird abfiltriert und die Lösung eingeengt. Der Rückstand wird säulenchromatografisch gereinigt (Kieselgel 60 / Toluol-Eisessig 3:1).

30 Ausbeute: 0,45 g Phasenverhalten: K 77-82 n polymerisiert

Analog können die folgenden Verbindungen hergestellt werden:

Beispiel 12

35

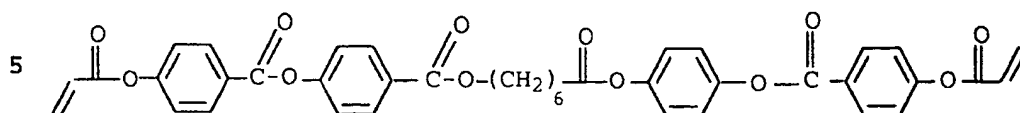


Phasenverhalten: K 116-144 n 154-156 i

45

13

Beispiel 13



Phasenverhalten: K 148

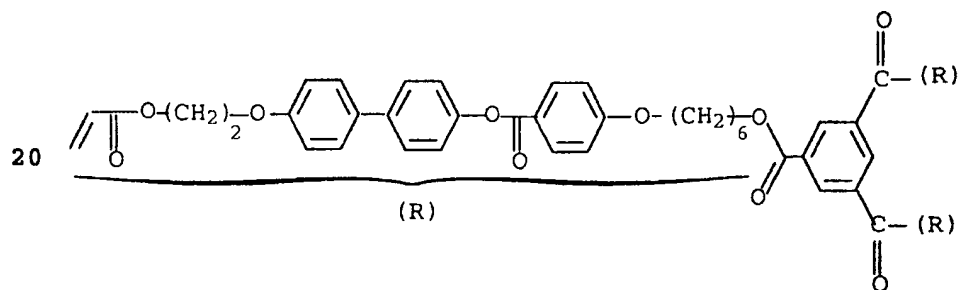
n 185 i

10

Analog Beispiel 1 können auch die folgenden Verbindungen hergestellt werden:

Beispiel 14

15

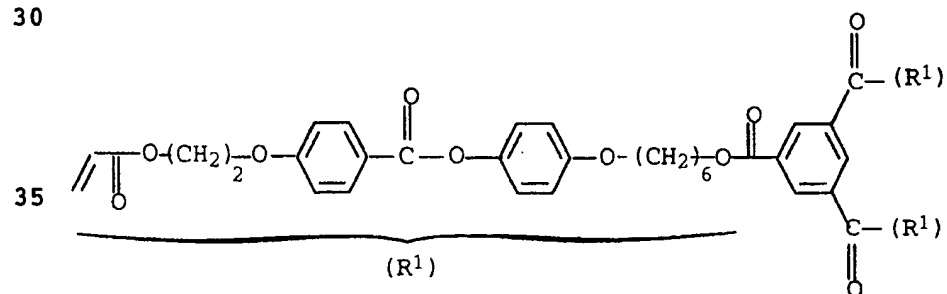


25

Phasenverhalten: K 86 $n \rightarrow$ polymerisiert

Beispiel 15

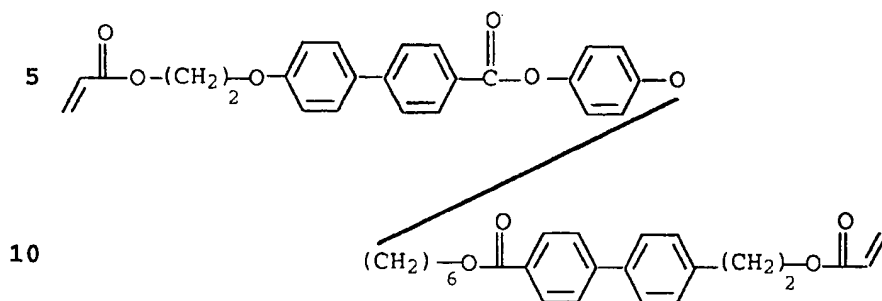
30



40 Phasenverhalten: K 100 n \rightarrow polymerisiert

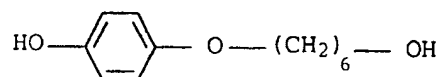
45

Beispiel 16



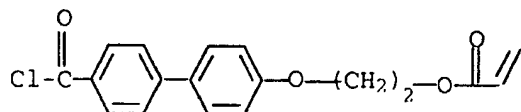
4,2 g (0,02 mol) der Verbindung der Formel

15



20 werden in 50 ml Tetrahydrofuran und 1,58 ml Pyridin gelöst. Zu dieser Lösung werden 6,77 g (0,04 mol) der Verbindung der Formel

25



30 gegeben und es wird über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in mit HCl angesäuertes Wasser gegossen und der Feststoff abfiltriert. Der Feststoff wird in Methyl-tertiärbutylether aufgenommen und die so erhaltene organische Phase mehrfach mit Wasser ausgeschüttelt. Der nach dem Einengen erhaltene Feststoff wird

35 aus Ethanol/Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 3,45 g

Phasenverhalten: K 133 n → polymerisiert

40 Beispiel 17

60,4 g (0,4 mol) Hydroxybenzoesäuremethylester und 2,6 g (0,02 mol) Zink-(II)-chlorid werden in 180 ml Methylenchlorid suspendiert. Nach 20-minütigem Rühren bei Raumtemperatur werden

45 16,2 g (0,2 mol) Dischwefeldichlorid gelöst in 20 ml Methylenchlorid innerhalb von 2 h bei Raumtemperatur zugegeben, dann wird 1 1/2 h unter Rückfluß erhitzt und 48 h bei Raumtemperatur ge-

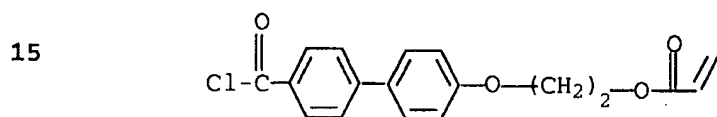
15

rührt. Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt und mit Methylenchlorid gewaschen, anschließend in Wasser aufgenommen und 1 h ausgekocht. Nach dem Abkühlen wird das Produkt abfiltriert und getrocknet.

5

Ausbeute: 11,8 g Schmelzpunkt: 170-172°C

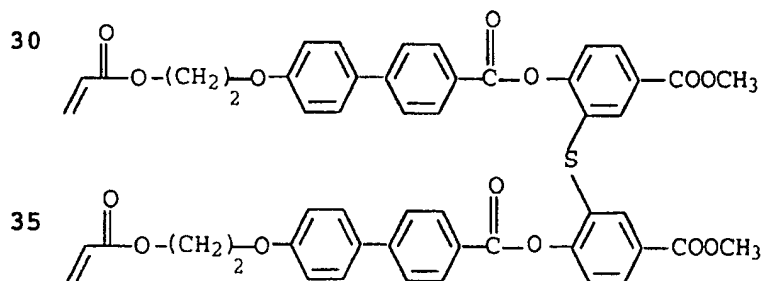
5,01 g (0,015 mol) der so hergestellten Verbindung werden in 50 ml Methylenchlorid und 2,61 g (0,033 mol) Pyridin gelöst. Zu 10 dieser Lösung werden 10,65 g (0,033 mol) der Verbindung der Formel



20 gelöst in 20 ml Methylenchlorid gegeben, dann wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch auf Wasser gegeben, der ausgefallene Feststoff abgesaugt und chromatografisch gereinigt (Kieselgel 60; Toluol/THF 3:1)

25 Ausbeute: 9,45 g K 159 → polymerisiert

Die Verbindung entspricht der Formel

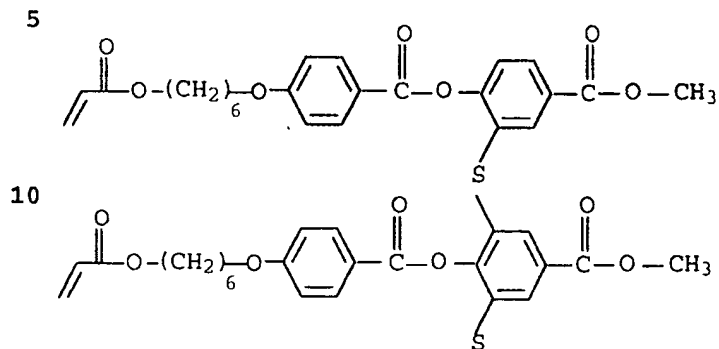


40

45

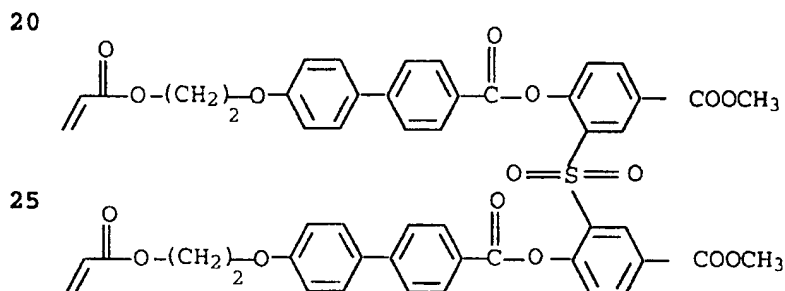
Beispiel 18

Analog Beispiel 17 wird auch die Verbindung der Formel

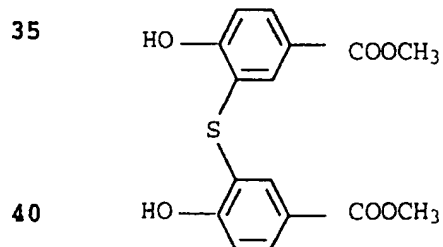


hergestellt. Sie polymerisiert beim Erwärmen.

Beispiel 19



4,34 g (0,015 mol) der Verbindung der Formel



werden in 40 ml Eisessig gelöst und bei Raumtemperatur mit 3,24 g
45 (0,0286 mol) Perhydrol (30%ig in Wasser) versetzt.